# Beiträge zur Kenntnis der Sulfate und Nitrate des 3- bezw. 4-wertigen Mangans.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Hohen Philosophischen Fakultät**

der

Vereinigten Friedrichs-Universität

**Halle-Wittenberg**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

**Fritz Goerbig**

aus Mörs am Niederrhein.

**HALLE a. S.**

1911.

Referent: Privatdozent Dr. **Tubandt.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0128

# Beiträge zur Kenntnis der Sulfate und Nitrate des 3- bezw. 4-wertigen Mangans.

Salze des 3- bezw. 4-wertigen Mangans sind schon seit langer Zeit bekannt. Näher charakterisiert sind jedoch verhältnismäßig wenige. Selbst die Entscheidung darüber, ob es sich um eine Verbindung des 3- oder 4-wertigen Mangans handelt, ist nicht immer mit Sicherheit möglich gewesen, besonders nicht bei denen, die nicht in fester Form, sondern nur in Lösung erhalten werden konnten.

Wohl charakterisiert erscheint das Manganisulfat, das ebenso wie eine Reihe seiner Doppelsalze sowohl auf rein chemischem wie auf elektrolytischem Wege rein dargestellt worden ist [1]). Die elektrolytische Darstellung des Manganisulfates [2]) ist jedoch in ihren Einzelheiten bisher noch nicht ausführlich studiert worden [3]), besonders ist es nicht gelungen, das Fortschreiten des Oxydationsvorganges über das 3-wertige Mangan hinaus bis zur Permangansäure aufzuhalten.

Auch die Existenz eines Sulfates des 4-wertigen Mangans $Mn(SO_4)_2$ wird seit langem angenommen. Schon

[1]) Man kennt ein wasserfreies neutrales Salz von der Formel $Mn_2(SO_4)_3$, das ein grünes amorphes Pulver darstellt und 2 Hydrate des sauren Salzes von den Formeln $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 4H_2O$ und $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 8H_2O$, die in roten Krystallen auftreten.

[2]) Elbs, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 260 (1900).

[3]) Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen S. 462.

Fremy [1]) ist der Ansicht, daß die braunen Lösungen, die bei der Zersetzung von Permanganat durch starke Schwefelsäure entstehen, diese Verbindung enthalten. Eingehender beschäftigt sich indes erst in neuerer Zeit eine Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik [2]) mit dem Mangandisulfat, das neben einer Reihe rein chemischer Darstellungsverfahren auch die elektrolytische Gewinnung beschreibt. Die nähere Kenntnis dieser Verbindungen, besonders ihrer elektrolytischen Darstellung, besitzt nun aber insofern auch ein hervorragendes praktisches Interesse, als sie dazu benutzt werden können, Oxydationsvorgänge zu beschleunigen, die ohne ihre Gegenwart nur langsam und unvollkommen verlaufen [3]). So wird z. B. Toluol durch eine elektrolytisch immer wieder regenerierte schwefelsaure Manganisalzlösung glatt zu Benzaldehyd oxydiert, was ohne dieses Salz durch unmittelbare Einwirkung des Elektrolytsauerstoffs kaum gelingen würde [4]), und analog werden Küpenfarbstoffe auf diesem Wege vorteilhafter gewonnen, z. B. aus Beta-Methylantrachinon Pyranthren (Indanthrengold-Orange des Handels) und aus Beta-Amidoantrachinon Indanthren und Flavanthren u. s. w. [5]).

Ich habe es nun unternommen, die Bildung von Manganisulfat um Mangandisulfat bei der Elektrolyse der Lösungen von Manganosulfat in starker Schwefelsäure näher zu untersuchen, um womöglich zu ihrer Reindarstellung zu gelangen. Daran anschließend sollen einige Versuche zur Darstellung der Nitrate des 3- und 4-wertigen Mangans, deren Existenz bisher unbekannt war, beschrieben werden.

---

[1]) Fremy, Compt. rend. 82,475, 1231.

[2]) D. R. P. Nr. 163813; Kl. 12 n; ref. in Zeitschr. f. Elektroch. 11, 853 (1905).

[3]) Siehe z. B. D. R. P. 117 129 (1899).

[4]) Förster, a. a. O.

[5]) Nach Angaben von Fritz Kleinmann, Chem. Institut Bonn.

Meine Untersuchungen waren schon längere Zeit abgeschlossen [1]) als eine Arbeit von Weckbach [2]) erschien, die sich mit derselben Aufgabe beschäftigt und in vielen Punkten zu denselben Resultaten führte, die ich erhalten hatte. Ich beschränke mich deshalb hier darauf, nur diejenigen Ergebnisse meiner Untersuchungen anzuführen, die die Angaben Weckbachs ergänzen bezw. von ihnen abweichen.

Die erwähnte Patentschrift führt an, daß bei der Elektrolyse von Manganosulfat in starker Schwefelsäure von 40—60 Bé bei gewöhnlicher Temperatur und Anwendung von Bleianoden Manganisulfat entsteht, während bei Temperaturen von 50—60 ° neben geringen Mengen von Manganisulfat und Bleisulfat fast ausschließlich Mangandisulfat erhalten wird. Auch bei der Elektrolyse starker Schwefelsäure (60 Bé) mit Mangan- oder Ferromangananode geht bei hoher Stromdichte das Mangan als Disulfat in Lösung, als Nebenprodukt entsteht Manganheptoxyd; in Säure geringerer Konzentration als 30 Bé entsteht ausschließlich Manganosulfat.

Weckbach verwendet zur Ermittelung der günstigsten Bedingungen, unter denen Mangandisulfat gebildet wird, Platinanoden, als Versuchstemperatur wählt er dabei ebenfalls 50—60°. Seine Versuchsergebnisse hinsichtlich des Einflusses von Stromdichte, Schwefelsäure- und Mangankonzentration des Elektrolyten stimmen in der Hauptsache mit den meinigen überein, die hier deshalb nicht noch einmal besonders diskutiert werden sollen. Auch darin befinden sich die Resultate meiner Versuche mit denen Weckbachs in Uebereinstimmung, daß es unter diesen Bedingungen nicht gelingt, über eine gewisse Konzentration der Lösung von Mangandisulfat hinauszukommen, ohne daß Zersetzung unter Mangandioxydabscheidung eintritt. Um

[1]) Ich habe meine Untersuchungen in der Zeit vom Sommersemester 1909 bis Sommersemester 1910 ausgeführt. Ihre Publikation wurde durch meinen Uebertritt in die Praxis verzögert.

[2]) Ueber die elektrolytische Oxydation von Manganosalzen in stark saurer Lösung. Diss., München 1910.

diese hydrolytische Zersetzung des Mangandisulfates zu vermeiden, habe ich versucht, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen man auch bei niedriger Temperatur zu dem Mangandisulfat gelangen kann. Die dabei zu überwindenden Schwierigkeiten liegen darin, daß bei niedriger Temperatur nicht nur das Manganosulfat, sondern auch die Schwefelsäure oxydiert wird, daß also neben den Sulfaten höherwertigen Mangans Perschwefelsäure, Caro'sche Säure und Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden, welch letzteres das vorher gebildete Mangandisulfat bezw. Manganisulfat wieder reduziert. Zwar vermag Perschwefelsäure ebenfalls Manganosulfat zu oxydieren, die Reaktion verläuft bei mittlerer Temperatur jedoch nicht schnell genug, um die schädigende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds aufzuheben.

## Versuche mit blanken Platinanoden.

Die Versuche wurden ausgeführt in einem viereckigen Glastrog von ca. 200 ccm Inhalt. Das Gefäß war verschlossen durch einen Gummistopfen, der in sieben Durchbohrungen trug:

1. eine Pukallsche Tonzelle, die zur Aufnahme der Kathode diente;
2. ein Gasableitungsrohr für die Anodengase;
3. ein Thermometer;
4. ein Glasrohr mit der Zuleitung zur Anode;
5. einen Glasstab, der die Anode an die Gefäßwand fest andrückte;
6. ein Glasrohr, das als Führung für einen Rührer diente, der mit Quecksilberverschluß luftdicht abgeschlossen war;
7. ein oben erweitertes Glasrohr mit Gummistopfenverschluß zur Entnahme von Titrationsproben der Anodenflüssigkeit.

Der Anodenraum wurde beschickt mit 150 ccm der Lösungen von Mangansulfat in Schwefelsäure, der Kathodenraum mit Schwefelsäure gleicher Konzentration.

In den Stromkreis war außer dieser Zelle ein Knallgascoulometer eingeschaltet. Die Gasableitungsrohre des Coulometers und des Elektrolysiergefäßes führten zu 2 Gasmessrohren, die mittels Gummischläuchen und eines T-Stückes mit einem Niveau-Gefäß so verbunden waren, daß die beiden Gasvolumina ohne Ueberführung in ein besonderes Messgefäß rasch hintereinander gemessen werden konnten.

Um ein möglichst vollständiges Bild des Oxydationsprozesses zu erhalten, wurde der Vorgang sowohl gasanalytisch als auch titrimetrisch verfolgt, indem anfangs in kurzen, später in längeren Zwischenräumen Gasproben aufgefangen und möglichst gleichzeitig mehrere Proben der Lösung zur Titration entnommen wurden.

Eine dieser Proben wurde zur Ermittelung des gesamten Oxydationswertes der Flüssigkeit, d. h. der Perschwefelsäure, Caro'schen Säure und des Manganisulfats und Mangandisulfates (Wasserstoffsuperoxyd kommt in Gegenwart von höherwertigem Mangan nicht in Betracht, da es sich momentan mit demselben umsetzt) mit Wasser verdünnt, Ferroammonsulfat und Wasser von $80^0$ zugegeben und der Ueberschuß des Ferrosulfats mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. In der zweiten Probe wird die Menge des höherwertigen Mangans bestimmt durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuß und Zurücktitrieren desselben mit Kaliumpermanganat.

Im Verlauf der Untersuchung wurde gefunden, daß man Manganisulfat und Mangandisulfat mit Wasserstoffsuperoxyd auch direkt titrieren kann. Die rote Farbe des Manganisalzes ist zwar nicht so intensiv wie die des Permanganates, der Umschlag ist bei einiger Uebung aber fast ebenso scharf zu erkennen. Titration des höherwertigen Mangans mittels Oxalsäure, die zur Kontrolle ausgeführt wurde, führte zu denselben Werten. Aus der Differenz des Gesamtoxydationswertes und der Menge des höherwertigen Mangans ergibt sich die Menge der gebildeten Perschwefelsäure und Caro'schen Säure.

Nach Bestimmung der vorhandenen Menge höherwertigen Mangans wurde in derselben Probe die Caro'sche Säure nach von Baeyer und Villiger bestimmt, d. h. die Lösung mit viel Eiswasser versetzt, Jodkali zugegeben und das ausgeschiedene Jod rasch mit Natriumthiosulfat titriert. Die Menge des ausgeschiedenen Jods zeigt die Menge der Caro'schen Säure an. Subtraktion dieses Wertes von der vorher ermittelten Summe der Perschwefelsäure und Caro'schen Säure ergibt die Menge der vorhandenen Perschwefelsäure. Die ersten beiden der im folgenden angeführten Versuche wurden unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt. Sie zeigen, daß alle Resultate innerhalb der Versuchsfehler bei beiden Versuchen leidlich übereinstimmen. Die Anodengröße betrug innen 10 $cm^2$. Die Anode wirkte einseitig.

Versuch I.

5 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1 Amp.
0,4 mol $MnSO_4$ Temperatur: $12^0$—$13^0$

| Zeit | Knallgascoulometer | Anodensauerstoff | Stromausbeute des Gesamtvorganges |
|---|---|---|---|
| 3 Min. | 55,6 ccm | 3,6 ccm | 80,6 % |
| 15 | 55,8 | 3,7 | 80,1 |
| 30 | 56,2 | 4,2 | 77,6 |
| 45 | 52,6 | 4,3 | 75,5 |
| 1 St. | 56,4 | 5,1 | 72,9 |
| $1^{15}$ | 55,4 | 5,3 | 71,3 |
| $1^{30}$ | 54,8 | 5,8 | 68,2 |
| $1^{45}$ | 55,2 | 6,2 | 66,3 |
| 2 St. | 55,2 | 7,0 | 61,9 |
| $2^{15}$ | 55,0 | 7,3 | 60,2 |
| $2^{30}$ | 54,8 | 8,0 | 56,2 |
| $2^{45}$ | 55,0 | 8,5 | 53,6 |
| 3 St. | 57,0 | 10,0 | 47,4 |
| $3^{15}$ | 56,6 | 11,1 | 41,7 |
| $3^{30}$ | 58,6 | 12,6 | 35,5 |
| $3^{45}$ | 59,0 | 13,3 | 32,3 |
| 4 St. | 59,0 | 14,0 | 28,8 |
| $4^{15}$ | 57,4 | 13,4 | 30,0 |
| $4^{30}$ | 56,8 | 13,7 | 27,6 |

| Zeit | ccm $FeSO_4$ [1]) | Zurücktitrierte ccm KMn $O_4$ | Stromausbeute des Gesamtvorganges |
|---|---|---|---|
| 40 Min. | 10 | 4,05 | 81,2 |
| 1 St. 10 | 10,1 | 3,18 | 72,7 |
| $1^{40}$ | 10,03 | 2,27 | 72,4 |
| 2 St. 10 | 10 | 1,36 | 64,6 |
| $2^{40}$ | 10 | 0,62 | 56,1 |
| 3 St. 10 | 10 | 0,01 | 45,7 |

[1]) 10 ccm Fe $SO_4$ entsprechen 5,40 ccm $KMnO_4$ (0,09965 n)

| Zeit | ccm $H_2O_2$ [2]) | Zurücktitrierte ccm KMn $O_4$ | Stromausbeute, bezogen auf höherwertiges Mangan |
|---|---|---|---|
| 40 Min. | 10 | 7,65 | 84,2 |
| 1 St. 10 | 10 | 6,69 | 75,7 |
| $1^{40}$ | 10 | 5,78 | 70,8 |
| 2 St. 10 | 10 | 4,97 | 62,3 |
| $2^{40}$ | 10 | 4,2 | 58,4 |
| 3 St. 10 | 10 | 3,55 | 48,7 |
| $3^{40}$ | 10 | 3,04 | 36,6 |
| 4 St. 10 | 10 | 2,68 | 33,9 |
| $4^{40}$ | 10 | 2,2 | 32,4 |

[2]) 10 ccm $H_2O_2$ entsprechen 8,98 ccm $KMnO_4$ (0,09965 n)

Versuch II.

5 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1 Amp.
0,4 mol $MnSO_4$ Temperatur: 12—13°

| Zeit | Knallgascoulometer | Anodensauerstoff | Stromausbeute des Gesamtvorganges |
|---|---|---|---|
| 4 Min. | 58,0 ccm | 4,0 ccm | 79,3 % |
| 30 | 56,6 | 4,4 | 76,7 |
| 1 St. | 58,6 | 5,7 | 70,8 |
| 1 30 | 58,8 | 6,4 | 67,6 |
| 2 St. | 58,8 | 7,9 | 59,7 |
| 2 30 | 58,8 | 8,6 | 56,1 |
| 3 St. | 58,4 | 10,1 | 48,1 |
| 3 30 | 58,4 | 12,6 | 35,2 |
| 4 St. | 58,6 | 14,4 | 26,3 |
| 4 30 | 58,4 | 14,4 | 26,3 |
| 5 St. | 58,2 | 14,5 | 25,3 |
| 5 30 | 58,0 | 15,0 | 22,4 |
| 6 St. | 58,6 | 15,9 | 18,6 |
| 6 30 | 57,2 | 16,2 | 15,0 |

| Zeit | ccm $FeSO_4$ [1]) | Zurücktitrierte ccm $KMnO_4$ | Stromausbeute des Gesamtvorganges |
|---|---|---|---|
| 40 Min. | 10 ccm | 4,00 ccm | 81,2 % |
| 1 St. 10 | 10 | 3,03 | 76,6 |
| 1 40 | 10 | 2,15 | 68,5 |
| 2 St. 10 | 10,1 | 1,35 | 65,4 |
| 2 40 | 10 | 0,50 | 60,7 |
| 3 St. 10 | 15 | 2,43 | 55,4 |
| 3 40 | 15 | 1,86 | 40,9 |
| 4 St. 10 | 15 | 1,50 | 26,6 |
| 4 40 | 15 | 1,07 | 30,7 |
| 5 St. 10 | 15 | 0,75 | 22,6 |
| 5 40 | 15 | 0,48 | 18,8 |
| 6 St. 10 | 17 | 1,2 | 23,9 |

[1]) 10 ccm $FeSO_4$ entsprechen 5,535 ccm $KMnO_4$ (0,09965 n).

| Zeit | ccm $H_2O_2$ [1]) | Zurücktitrierte ccm $KMnO_4$ | Stromausbeute bezogen auf höherwertiges Mangan |
|---|---|---|---|
| 40 Min. | 10 | 7,57 | 80,6 % |
| 1 St. 10 | 10 | 6,58 | 78,2 |
| $1^{30}$ | 10 | 5,76 | 63,8 |
| 2 St. 10 | 10 | 4,85 | 69,9 |
| $2^{40}$ | 10 | 4,10 | 56,9 |
| 3 St. 10 | 10 | 3,29 | 60,7 |
| $3^{40}$ | 10 | 2,75 | 38,0 |
| 4 St. 10 | 10 | 2,47 | 21,4 |
| $4^{40}$ | 10 | 2,04 | 30,7 |
| 5 St. 10 | 10 | 1,83 | 14,8 |
| $5^{40}$ | 10 | 1,72 | 7,6 |
| 6 St. 10 | 10 | 1,62 | 6,8 |

[1]) 10 ccm $H_2O_2$ entsprechen 8,91 ccm $KMnO_4$ (0,09965 n).

## Versuch III.

5 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 3 Amp.
0,4 mol $MnSO_4$ Temperatur: ca. $18^0$

| Zeit | Knallgas-coulometer | Anoden-Sauerstoff | Stromausbeute |
|---|---|---|---|
| 2 Min. | 69 ccm | 8 ccm | 65,2 % |
| 10 | 69,6 | 7,1 | 69,4 |
| 20 | 68,2 | 8,7 | 61,7 |
| 30 | 68 | 9,3 | 59,0 |
| 50 | 69,0 | 10,7 | 53,5 |
| $1^{10}$ | 69 | 12,4 | 46,1 |
| $1^{50}$ | 69,4 | 17 | 26,5 |
| $2^{10}$ | 69,2 | 16,8 | 27,2 |
| $2^{30}$ | 69 | 17,2 | 25,2 |
| $2^{50}$ | 68,4 | 17,7 | 22,4 |
| $3^{10}$ | 68 | 17,9 | 21,5 |
| $3^{30}$ | 68,4 | 18,3 | 19,7 |

| Zeit | Knallgas-coulometer | Anoden-Sauerstoff | Stromausbeute |
|---|---|---|---|
| $3^{50}$ | 68,8 ccm | 19,1 ccm | 16,7 % |
| $4^{10}$ | 69 | 19,2 | 16,5 |
| $4^{30}$ | 68,4 | 19,6 | 14,0 |
| $4^{50}$ | 69 | 19,5 | 15,2 |
| $5^{10}$ | 68,6 | 19,7 | 13,8 |
| $5^{30}$ | 68,4 | 20,0 | 12,3 |
| $5^{50}$ | 68 | 20,6 | 9,1 |
| $6^{10}$ | 69 | 20,5 | 10,8 |
| $6^{30}$ | 68,2 | 20,8 | 8,5 |
| $6^{50}$ | 68,4 | 21,8 | 4,4 |
| $7^{10}$ | 67,2 | 21,5 | 4,0 |
| $7^{30}$ | 68,6 | 20,9 | 8,6 |
| $7^{50}$ | 68 | 22,7 | 0,1 |
| 8 St. | 68,2 | 22,2 | 2,3 |
| $8^{5}$ | 68,4 | 22,3 | 2,2 |
| $8^{10}$ | 68,4 | 21,6 | 5,2 |
| $8^{15}$ | 68,8 | 23,0 | — 0,3 |
| $8^{20}$ | 67,9 | 23,7 | — 4,7 |
| $8^{25}$ | 69,0 | 24,4 | — 6,1 |
| $8^{30}$ | 69,3 | 25,2 | — 9,1 |
| $8^{35}$ | 68,0 | 24,2 | — 6,8 |
| $8^{40}$ | 68,0 | 23,2 | — 2,3 |
| $8^{45}$ | 69,2 | 23,7 | — 2,8 |

| Zeit | ccm $FeSO_4$ [1]) | Zurücktitrierte ccm $KMnO_4$ | Stromausbeute des Gesamtvorganges |
|---|---|---|---|
| 40 Min. | 10 | 2,24 | 61,9 |
| 1 St. | 10 | 0,51 | 54,6 |
| $1^{30}$ | 15 | 1,75 | 36,9 |

[1]) 10 ccm $FeSO_4$ entsprechen 5,33 ccm $KMnO_4$ (0,09965 n).

| Zeit | ccm $H_2O_2$[1]) | Zurücktitriete ccm KMn $O_4$ | Stromausbeute bezogen auf höherwertiges Mangan |
|---|---|---|---|
| 40 Min. | 10 | 5,71 | 62,7 |
| 1 St. | 10 | 4,12 | 50,2 |
| $1^{30}$ | 10 | 2,84 | 33,3 |

[1]) 10 ccm $H_2O_2$ entsprechen 8,84 ccm $KMnO_4$ (0,09965 n).

## Versuch IV.

8 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1 Amp.
0,4 mol $MnSO_4$ Temperatur: 25°

| Zeit | Knallgas-coulometer | Anoden-Sauerstoff | Stromausbeute |
|---|---|---|---|
| 10 Min. | 69,8 ccm | 12,7 ccm | 45,4 % |
| 20 | 69,8 | 18,1 | 22,2 |
| 30 | 69,5 | 19,5 | 15,8 |
| 50 | 69,5 | 20,8 | 10,0 |
| 1 St. 10 | 69,5 | 21,8 | 5,9 |
| $1^{27}$ | 68,2 | 22,2 | 2,3 |
| $1^{35}$ | 69,2 | 22,3 | 5,5 |
| $1^{50}$ | 69,8 | 22,6 | 2,8 |
| 2 St. 10 | 69,8 | 22,3 | 4,1 |
| $2^{27}$ | 69,8 | 23,0 | 1,1 |
| $2^{40}$ | 69,5 | 23,3 | — 0,7 |
| $2^{50}$ | 70,0 | 23,2 | 0,6 |
| $3^{10}$ | 69,0 | 23,4 | — 1,7 |
| $3^{30}$ | 69,0 | 23,2 | — 0,9 |
| $3^{50}$ | 69,0 | 23,0 | 0,0 |
| $4^{10}$ | 69,0 | 22,7 | 1,3 |
| $4^{30}$ | 69,4 | 23,6 | — 2,1 |
| $4^{50}$ | 70,3 | 24,5 | — 4,6 |

Versuch V.

8 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 3 Amp.
0,05 mol $MnSO_4$ Temperatur: 50°

| Zeit | Knallgas-coulometer | Anoden-Sauerstoff | Stromausbeute |
|---|---|---|---|
| 5 Min. | 71,4 ccm | 20,5 ccm | 12,6 % |
| 15 | 72,0 | 22,8 | 5,0 |
| 20 | 71,2 | 22,5 | 5,2 |

Versuch VI.

8 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1 Amp.
0,01 mol $MnSO_4$ Temperatur: 22°

| Zeit | Knallgas-coulometer | Anoden-Sauerstoff | Stromausbeute |
|---|---|---|---|
| 15 Min. | 69,0 ccm | 11,4 ccm | 50,4 % |
| 1 St. 35 | 91,0 | 35,6 | — 17,4 |
| 2 5 | 81,6 | 29,0 | — 6,8 |

Die durch gasanalytische und titrimetrische Verfolgung des Vorganges erhaltenen Werte für die Stromausbeute stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein. Es zeigt sich, daß anfänglich während längerer Zeit ausschließlich Oxydation des Mangansalzes stattfindet, erst später macht sich auch Oxydation der Schwefelsäure und zwar in ständig zunehmendem Maße bemerkbar. Vergleicht man z. B. bei Versuch II die durch titrimetrische Verfolgung des Prozesses erhaltenen Werte der Gesamtausbeute mit der auf höherwertiges Mangan bezogenen Ausbeute, so sieht man, daß beide während der ersten 4 Stunden übereinstimmen, dann aber ziemlich beträchtliche Abweichungen auftreten. Die Gesamtausbeute beträgt nach 6 St. 10 Min. noch 23,9 %, die Ausbeute an höherwertigem Mangan nur noch 6,8 %. Nach längerem Stromdurchgang

wird also in ständig steigendem Maße die Stromarbeit zum größeren Teil zur Oxydation der Schwefelsäure (Bildung von Ueberschwefelsäure bezw. Caro'scher Säure) verwendet und zwar längst ehe alles Mangan in Disulfat übergeführt ist. Aus der Perschwefelsäure entsteht Caro'sche Säure, aus der dann weiter Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Dieses aber setzt sich alsbald mit dem vorhandenen Mangandisulfat bezw. Manganisulfat unter Reduktion derselben zu Manganosulfat um. Diese Reaktion erlangt allmählich soweit das Uebergewicht, daß negative Stromausbeuten beobachtet werden. Dieser Punkt wird natürlich um so früher erreicht, je günstigere Bedingungen für die Bildung von Perschwefelsäure vorliegen, also je konzentrierter die angewandte Schwefelsäure ist. Setzt man die Elektrolyse weiter fort, so steigt die Ausbeute allmählich wieder zu positiven Werten empor, um dann aber rasch wieder zu negativen Werten zu sinken. Eine vollständige Oxydation des Mangans zum Disulfat wurde niemals erreicht. Enthält der Elektrolyt überschüssiges Manganosulfat aufgeschlemmt, so scheiden sich zwar reichliche Mengen von Manganisulfat in fester Form aus, doch konnte ich auf diesem Wege niemals ein völlig reines Produkt erhalten. Erhöhung der Temperatur verhindert zwar die Bildung von Perschwefelsäure, dafür erleidet das gebildete Manganisulfat jedoch teilweise Hydrolyse, sodaß das gewonnene Manganisulfat stets mit größeren oder kleineren Mengen eines basischen Sulfates (s. u.) verunreinigt ist.

Ueber diese Schwierigkeiten kommt man hinweg, wenn man die Elektrolyse des Manganosulfates statt mit glatten mit platinierten Platinelektroden durchführt.

## Versuche mit platinierten Platinelektroden.

Bültemann[1]) hat gefunden, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen platinierten Platinelektroden Perschwefelsäure höchstens in Spuren gebildet wird. Ich

[1]) Dissertation, Dresden, 1905.

überzeugte mich durch eine Reihe von Versuchen, daß bei Stromdichten bis zu 15 Amp. in 8-molarer Schwefelsäure tatsächlich keine nachweisbare Menge von Perschwefelsäure entsteht. Da Manganosulfat an platinierten Platinanoden wie an glatten bis zum Disulfat oxydiert wird, besteht also die Möglichkeit bei der Elektrolyse von schwefelsauren Mangansulfatlösungen unter Anwendung von platinierten Platinanoden zu Manganisulfat bezw. Mangandisulfat zu gelangen, ohne die störende gleichzeitige Bildung von Perschwefelsäure und Caro'scher Säure befürchten zu müssen. Die Elektrolyse nimmt im wesentlichen denselben Verlauf wie bei Anwendung glatter Platinanoden, ehe die Bildung von Perschwefelsäure und die dadurch bedingten Nebenreaktionen auftreten; der Einfluß, den Mangan- und Säurekonzentration sowie die Temperatur auf die Stromausbeute ausüben, ist dem dort beobachteten völlig analog.

Die folgenden Versuche wurden mit demselben Apparat ausgeführt, nur die glatte Platinanode durch eine platinierte mit 10,74 $cm^2$ einseitiger Oberfläche ersetzt.

Versuch VII.

5 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 2,148 Amp.
0,4 mol $MnSO_4$ Temperatur: 14 bis 16°.

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$[1]) | Daraus berechnete Stromausbeute |
|---|---|---|
| 15 | 2,42 | 62,5 |
| 30 | 4,56 | 54,5 |
| 45 | 6,43 | 47,0 |
| 60 | 8,12 | 41,3 |
| 75 | 9,47 | 33,5 |
| 90 | 10,68 | 29,2 |
| 120 | 12,4 | 22,0 |
| 150 | 13,83 | 16,7 |
| 210 | 15,89 | 11,9 |

[1]) 1 ccm $H_2O_2$=0,5518 mg O.

Versuch VIII.

5 mol $H_2SO_4$ Anode: 10,74 $cm^2$
0,1 mol Mn $SO_4$ Stromstärke: 2,148 Amp.
Temperatur 50 bis 52 °

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [1]) | Daraus berechnete Stromausbeute |
|---|---|---|
| 15 | 0,82 | 22,7 |
| 30 | 1,15 | 9,0 |
| 45 | 1,38 | 6,2 |
| 60 | 1,6 | 5,9 |

[1]) 1 ccm $H_2O_2$ = 0,5920 mg O.

Nach 60 Minuten schied sich Braunstein an der Gefäßwandung ab; infolgedessen wurde die Elektrolyse unterbrochen.

Versuch IX.

5 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 2,148 Amp.
0,1 mol Mn $SO_4$ Temperatur: 14—16 °

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [2]) | Daraus berechnete Stromausbeute |
|---|---|---|
| 15 | 0,54 | 15,0 |
| 30 | 0,96 | 11,5 |
| 45 | 1,35 | 9,3 |
| 60 | 1,54 | 5,8 |
| 90 | 1,93 | 5,1 |
| 120 | 2,20 | 3,5 |
| 150 | 2,42 | 2,8 |
| 210 | 2,70 | 1,6 |

[2]) 1 ccm $H_2O_2$ = 0,5920 mg O.

## Versuch X.

7 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 2,148 Amp.
0,1 mol Mn $SO_4$ Temperatur: 15°

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [1]) | Stromausbeute |
|---|---|---|
| 15 | 0,58 | 16,6 |
| 30 | 1,14 | 15,8 |
| 45 | 1,64 | 13,9 |
| 75 | 2,53 | 12,2 |
| 90 | 2,88 | 9,5 |
| 105 | 3,20 | 8,6 |
| 120 | 3,50 | 7,9 |
| 150 | 3,97 | 6,1 |
| 180 | 4,33 | 4,6 |
| 210 | 4,61 | 3,5 |

[1]) 1 ccm $H_2O_2$ = 0,6122 mg O.

## Versuch XI.

7 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 2,148 Amp.
0,1 mol Mn $SO_4$ Temperatur: 50 bis 52°

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [2]) | Stromausbeute |
|---|---|---|
| 15 | 1,15 | 32,9 |
| 30 | 2,13 | 27,7 |
| 47 | 3,05 | 22,6 |
| 60 | 3,58 | 16,8 |
| 75 | 4,06 | 13,0 |
| 90 | 4,42 | 9,6 |
| 105 | 4,69 | 7,1 |
| 120 | 4,89 | 5,2 |

[2]) 1 ccm $H_2O_2$ = 0,6122 mg O.

## Versuch XII.

8 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1,074 Amp.
0,05 mol $MnSO_4$ Temperatur: 14 bis 16°

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$[1]) | Stromausbeute |
|---|---|---|
| 30 | 0,54 | 14,2 |
| 60 | 1,01 | 12,2 |
| 90 | 1,44 | 11,04 |
| 120 | 1,77 | 8,4 |
| 150 | 2,02 | 6,2 |
| 180 | 2,18 | 3,9 |
| 210 | 2,38 | 4,9 |
| 240 | 2,47 | 2,2 |

[1]) 1 ccm $H_2O_2$ = 0,5637 mg O.

## Versuch XIII.

8 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 2,148 Amp.
0,05 mol $MnSO_4$ Temperatur; 14 bis 16°.

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$[2]) | Stromausbeute |
|---|---|---|
| 15 | 0,37 | 9,6 |
| 30 | 0,69 | 8,2 |
| 45 | 0,99 | 7,6 |
| 60 | 1,26 | 6,7 |
| 90 | 1,75 | 6,0 |
| 120 | 2,11 | 4,4 |
| 150 | 2,36 | 3,0 |
| 180 | 2,53 | 2,0 |
| 210 | 2,67 | 1,6 |
| 240 | 2,78 | 1,3 |

[2]) 1 ccm $H_2O_2$ = 0,5538 mg O.

Es zeigte sich, daß selbst in 5 molarer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Manganosulfat quantitativ sich in Mangandisulfat überführen läßt. Bei wenig höherer Temperatur genügt jedoch die Konzentration der Schwefelsäure nicht mehr, um die Hydrolyse des Mangandisulfates im Mangandioxyd und Schwefelsäure zu verhindern; an den Gefäßwandungen schlug sich Mangandioxyd nieder. In 8 molarer Schwefelsäure dagegen wird auch bei $50^0$ kein Oxyd ausgeschieden, sondern alles Manganosalz in Mangandisulfat verwandelt. Bildung von Perschwefelsäure und Caro'scher Säure konnte bei den Versuchen nicht beobachtet werden.

Es ist mir aber auf diesem Wege nicht gelungen, zu festem Mangandisulfat zu gelangen. Versetzt man die tiefbraune Flüssigkeit mit einer größeren Menge Manganosulfat, so scheidet sich momentan krystallisiertes Manganisulfat aus, welches aber nach einiger Zeit wieder unter Ueberführung in Mangandisulfat in Lösung geht. War die Lösung an Mangandisulfat stark konzentriert und wurde dann noch weiter Manganosulfat eingetragen, so schied sich nicht mehr krystallisiertes Manganisulfat aus, sondern ein fein krystallinischer rotbrauner Niederschlag, der in Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist. Dieser Niederschlag ist ein basisches Manganisulfat, das sich, wie wir fanden, auch aus Manganisulfat durch Hydrolyse in Schwefelsäure geeigneter Konzentration darstellen läßt.

## Darstellung von Manganisulfat
$Mn_2 (SO_4)_3 \; H_2SO_4 \; 8H_2O$.

Nachdem so festgestellt war, daß Manganosulfat bei gewöhnlicher Temperatur in stark schwefelsaurer Lösung ohne jede störende Nebenreaktion über Manganisulfat bis zum Disulfat oxydiert werden kann, versuchte ich, das Manganisulfat und Mangandisulfat auch in fester Form rein darzustellen. Da Manganisulfat in Schwefelsäure erheblich

schwerer löslich ist als Manganosulfat, so gelingt es leicht, kleinere Mengen des Salzes zu gewinnen, indem die gesättigten schwefelsauren Lösungen von Manganosulfat unter Anwendung einer platinierten Platinanode so lange elektrolysiert werden, bis die Farbe der über dem sich abscheidenden Salze stehenden rotvioletten Lösung anfängt in braun überzugehen. Die Braunfärbung, die von Mangandisulfat herrührt, ist ein Zeichen, daß alles Manganosulfat aus der Lösung verschwunden ist, da Manganosulfat und Mangandisulfat sich miteinander augenblicklich zu Manganisulfat umsetzen. Die Konzentration der Schwefelsäure soll nicht niedriger als 8 fach molar sein [1]), die Temperatur 30° nicht wesentlich überschreiten, da sonst basisches Salz entstehen kann. Die Stromdichte kann 10 Amp. und mehr betragen. Stromdichten unter 10 Amp. geben keine wesentlich größeren Stromausbeuten.

Zur Darstellung von größeren Mengen Manganisulfat schlemmt man festes Manganosulfat in Schwefelsäure auf und elektrolysiert unter kräftigem Rühren Sorgt man dafür, daß die Konzentration der Schwefelsäure während der Elektrolyse nicht wesentlich unter 8 fach molar sinkt, so kann man beliebig große Mengen von Manganosulfat in vollständig reines, festes Manganisulfat überführen. Um sicher zu sein, daß kein festes Manganosulfat mehr vorhanden ist, setzt man zuletzt die Elektrolyse bis zu Beginn der Braunfärbung der überstehenden Lösung fort. Das so gewonnene Manganisulfat stellt kleine tiefdunkelrote Krystalle dar. Diese werden mittelst Asbest abgesaugt, auf Tonteller abgepreßt, mit reinem Eisessig gewaschen, wieder auf den Tonteller gebracht und im Vacuumexsikkator über Kaliumhydroxyd von dem anhaftenden Eisessig befreit. Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

Der Mangangehalt wurde in verschiedenen Proben sowohl titrimetrisch nach der von Fischer modifizierten

[1]) In 7 fach molarer Schwefelsäure wird schon bei 25° deutlich teilweise Hydrolyse des Manganisulfats bemerkbar.

Volhardschen [1]) Methode als auch gewichtsanalytisch als Sulfat bestimmt. Beide Methoden gaben gut übereinstimmende Resultate.

Zur Titration wurde das Salz unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd oder schwefliger Säure in verdünnter Schwefelsäure oder in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung nach dem Vertreiben des überschüssigen Reduktionsmittels bezw. des Chlors mit Zinkoxyd neutralisiert und mit 1 ccm Eisessig versetzt und dann das Mangan mittels Permanganat titrirt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wurde das Salz im Porzellantiegel geglüht, bis es rein weiß geworden und Gewichtskonstanz erreicht war. Der Oxydationswert wurde ermittelt, indem die Substanz in angesäuerte Jodkalilösung gegeben und das abgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wurde.

Die Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat bestimmt.

1. Schwefelsäurebestimmung.

0,3860 g Substanz gaben 0,5703 g $BaSO_4$ = 60,07 % $SO_4$

2. Manganbestimmung.

a. 0,2842 g gaben 0,1349 g $MnSO_4$ = 17,29 % Mn
b. 0,5310 „ „ 0,2528 „ „ = 17,34 % „
c. 0,5084 „ „ 0,2408 „ „ = 17,25 % „

3. Oxydationswertbestimmung.

a. 0,7871 g entsprech. 2,444 ccm n-$Na_2S_2O_3$ = 2,484 % O
b. 0,6360 „ „ 1,997 „ „ = 2,512 % „
c. 0,6329 „ „ 1,923 „ „ = 2,431 % „

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$Mn_2 (SO_4)_3 H_2SO_4 8H_2O$.

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 48, 471.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| $SO_4$ | 60,7 % | 60,0 % |
| Mn | 17,29 % | 17,19 % |
| aktiver O | 2,476 % | 2,500 % |

Das auf dem angegebenen Wege dargestellte Manganisulfat ist also identisch mit dem zuerst von Fremy [1]) beschriebenen sauren Manganisulfat. Das gleiche Produkt habe ich erhalten durch Oxydation von Manganosulfat mittels Ozon, vgl. S. 32.

Es wurde bereits erwähnt, daß, wenn man die Elektrolyse bei höherer Temperatur ausführt, man gewöhnlich ein durch ein basisches Salz verunreinigtes Produkt erhält, und zwar handelt es sich hierbei um ein genau definiertes basisches Salz; es ist mir gelungen, dasselbe auch rein darzustellen.

## Basisches Manganisulfat

$Mn_2\ O\ (SO_4)_2\ H_2O$.

Erwärmt man festes Manganisulfat mit 8 fach molarer Schwefelsäure, auf 50—60°, so verwandelt es sich allmählich in ein fein krystallinisches, rotbraunes Pulver, das in warmer Schwefelsäure praktisch unlöslich ist. Auch die gesättigten rotvioletten Lösungen lassen beim Erwärmen unter fast vollständiger Entfärbung alles Mangan in Form dieses Körpers ausfallen. Auch wenn man ziemlich konzentrierte, auf 50 bis 60° erhitzte Mangandisulfatlösung mit Manganosulfat versetzt, scheidet sich nicht, wie in der Kälte, Manganisulfat, sondern jener rotbraune Körper aus. Durch stärkeres Erhitzen, auf 100° und darüber, erleidet er keine weitere Veränderung. Bei 100° kann man ihn auch aus stärkerer 10 fach molarer Schwefelsäure gewinnen. Verwendet man dagegen schwächere, 7 fach molare Schwefelsäure, so erhält man bei 50—60° einen etwas dunkler gefärbten Niederschlag, der keine konstante Zusammensetzung mehr besitzt.

[1]) C. rend. 82, 475.

Zur Analyse wurde der rotbraune Körper einigemale mit warmer Schwefelsäure dekantiert, auf Tonteller gestrichen und dann mit Eisessig behandelt und im Vacuumexsikkator bei 50° getrocknet. Die Analyse wurde, wie beim Manganisulfat angegeben, ausgeführt.

1) Schwefelsäurebestimmung.

a) 0,7460 g Substanz gaben 1,0341 g $BaSO_4$ = 57,02% $SO_4$
b) 1,0690 „ „ „ 1,4831 „ „ = 57,07% „
c) 0,2290 „ „ „ 0,3131 „ „ = 56,4 % „
d) 0,2047 „ „ „ 0,2838 „ „ = 57,1 % „

2) Manganbestimmung.

a) 0,1918 g entsprachen 3,675 ccm n-$KMnO_4$ = 31,61 % Mn
b) 0,2020 „ „ 3,845 „ „ = 31,40 % Mn
c) 0,1273 „ „ 2,45 „ „ = 31,8 % Mn
d) 0,2183 „ gaben 0,1905 g $MnSO_4$ entsprech. 31,78 % Mn

3) Oxydationswertbestimmung.

a) 0,7006 g entspr. 3,942 ccm n-$Na_2S_2O_3$ = 4,467 % O
b) 0,2368 „ „ 1,346 „ „ = 4,558 % „
c) 0,8591 „ „ 4,818 „ „ = 4,480 % „
d) 0,3708 „ „ 2,110 „ „ = 4,553 % „

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf einen Körper von der Zusammensetzung $Mn_2O(SO_4)_2H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $SO_4$ | 57,06 (aus a, b, u. d) | 57,15 |
| Mn | 31,6 | 32,7 |
| O | 4,515 | 4,761 |

Wir haben es hier also mit einem basischen Manganisulfat zu tun, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Strukturformel $\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!>\!{}^{IV}Mn\!<\!\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\!\!>\!Mn$ zukommt, das also aus dem Manganisulfat der Formel $SO_4 = {}^{IV}Mn\!<\!\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\!\!>\!Mn$ durch hydrolytische Abspaltung des einen, mit beiden Valenzen an das vierwertige Mangan gebundenen $SO_4$ Restes entstanden ist. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache,

daß der basische Körper durch Wasser vollständig zerlegt wird, indem ein Teil des Mangans als Mangandioxyd abgeschieden wird, während der andere als Manganosulfat in Lösung geht. In wärmerer Schwefelsäure vollkommen unlöslich, geht er in kalter starker Säure mit rotvioletter Farbe in Lösung und verwandelt sich wieder vollständig in krystallinisches Manganisulfat.

## Mangandisulfat.

Mangandisulfat ist im Gegensatz zum Mangani- und auch Manganosulfat in starker Schwefelsäure ziemlich leicht löslich. Dieses sowohl wie der Umstand, daß es namentlich in konzentrierter Lösung erheblich weniger beständig ist als das Manganisulfat, haben alle Bemühungen, es in reiner Form darzustellen, bisher vereitelt. Auffallenderweise wird Mangandisulfat weniger leicht hydrolytisch gespalten als das Manganisulfat. Da bei der Elektrolyse aber zunächst alles Manganosulfat in Manganisulfat übergeführt wird, dieses aber, wie gezeigt wurde, selbst in 10-molarer Schwefelsäure [1]) bei dauernder Erwärmung auf 60° unter Abscheidung des unlöslichen basischen Salzes $Mn_2 O (SO_4)_2 H_2O$ zum mindesten teilweise Hydrolyse erleidet, wird man auch hier höhere Temperaturen vermeiden müssen. Alle Versuche, die ich unternahm, um bei 50—60° hoch konzentrierte Lösungen von Mangandisulfat zu gewinnen, endeten schließlich damit, daß sich fast alles Mangan als basisches Salz oder als Dioxyd abschied.

Um zu konzentrierten Lösungen von Mangandisulfat zu gelangen, trug ich festes Manganisulfat in 8 molarer Schwefelsäure ein und elektrolysierte unter Anwendung einer platinierten Platinanode bei Temperaturen bis höchstens 30° mit Stromdichten von 10 bis 20 Amp. unter kräf-

[1]) Bei Anwendung von Schwefelsäure höherer Konzentration tritt Hydrolyse zwar nicht mehr ein, dafür sinkt aber infolge der mit wachsender Schwefelsäurekonzentration sehr rasch abnehmenden Löslichkeit des Manganisulfates die Stromausbeute auf sehr kleine Werte herab und ebenso nimmt die Beständigkeit des Disulfates erheblich ab.

tigem Rühren, bis alles Manganisulfat gelöst und in Disulfat übergeführt war. Ich erhielt so Lösungen, die in 100 ccm fast 15 g Mangandisulfat enthielten.

Alle Versuche, aus diesen Lösungen das Mangandisulfat in reiner fester Form abzuscheiden, blieben jedoch ohne Erfolg.

## Versuche mit Bleielektroden.

In der erwähnten Patentschrift wird die Oxydation des Manganosulfates zu Disulfat nicht mit Platin-, sondern mit Bleianoden ausgeführt. Auch Weckbach hat bei seinen Arbeiten Bleianoden verwendet und kommt dabei zu ganz ähnlichen Resultaten, wie ich sie gefunden habe. Ich kann mich deshalb auch hier auf die Mitteilung einiger Versuche beschränken, die bei höherer Stromdichte und bei niederer Temperatur ausgeführt wurden. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früheren Versuchen, nur wurde die Platinanode durch eine solche von Blei ersetzt, deren Oberfläche 12 qcm betrug.

7,33 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1,2 Amp.
0,1 mol $MnSO_4$ Temperatur: ca 20°

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [1]) | Stromausbeute |
|---|---|---|
| 5 | 0,10 | 28,7 % |
| 15 | 0,30 | 28,7 |
| 30 | 0,95 | 61,6 |
| 45 | 1,51 | 61,6 |
| 60 | 2,02 | 47,8 |
| 75 | 2,46 | 41,0 |
| 90 | 2,85 | 36,2 |
| 105 | 3,12 | 24,9 |
| 120 | 3,34 | 20,2 |
| 135 | 3,53 | 17,4 |
| 150 | 3,60 | 3,2 |
| 165 | 3,70 | 4,5 |

[1]) 1 ccm $H_2O_2$ entspricht 0,4281 mg Sauerstoff.

7,33 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 1,2 Amp.
0,1 mol Mn $SO_4$ Temperatur: 4 °

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [1]) | Daraus berechnete Stromausbeute |
|---|---|---|
| 10 | 0,25 | 35,4 |
| 35 | 0,85 | 33,8 |
| 75 | 1,82 | 31,5 |
| 90 | 2,15 | 30,6 |
| 105 | 2,44 | 26,7 |
| 120 | 2,72 | 25,7 |
| 135 | 2,95 | 20,9 |
| 150 | 3,11 | 14,4 |
| 180 | 3,43 | 14,3 |
| 210 | 3,60 | 7,6 |
| 240 | 3,76 | 6,4 |

[1]) 1 ccm $H_2O_2$ entspricht 0,4230 mg Sauerstoff.

7,33 mol $H_2SO_4$ Stromstärke: 2,4 Amp.
0,1 mol Mn $SO_4$ Temperatur: 18 °

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ [2]) | Daraus berechnete Stromausbeute |
|---|---|---|
| 5 | 0,23 | 34,5 |
| 10 | 0,47 | 35,8 |
| 15 | 0,70 | 34,2 |
| 20 | 0,94 | 35,5 |
| 30 | 1,39 | 35,0 |
| 40 | 1,82 | 30,4 |
| 50 | 2,21 | 28,1 |
| 60 | 2,62 | 29,4 |
| 70 | 2,91 | 20,7 |
| 80 | 3,12 | 14,9 |

[2]) 1 ccm $H O_2$ entspricht 0,4179 mg Sauerstoff.

| Minuten | Verbrauchte ccm $H_2O_2$ | Daraus berechnete Stromausbeute |
|---|---|---|
| 90 | 3,30 | 12,7 |
| 100 | 3,48 | 12,6 |
| 110 | 3,58 | 7,0 |
| 120 | 3,72 | 9,7 |
| 130 | 3,82 | 6,9 |
| 140 | 3,86 | 2,7 |

Während bei niederen Stromdichten an Bleianoden ziemlich hohe Stromausbeuten (60—80 %) erzielt werden, erhält man mit $AD_{100} = 10$ Amp. bei gewöhnlicher Temperatur zunächst nur halb so große Ausbeuten, die dann aber zu mehr als den doppelten Werten hinaufsteigen. Bei noch niedrigerer Temperatur ( $-4^0$) ist ein solches Hinaufsteigen nicht mehr zu beobachten, auch bei Anwendung noch höherer Stromdichten findet keine mit der Zeit fortschreitende Erhöhung der Stromausbeuten statt.

Bei Anwendung höherer Schwefelsäurekonzentration wird neben Mangandisulfat auch Plumbisulfat in reichlichen Mengen gebildet. Die Bleianode bleibt hierbei völlig blank, während sie sich bei Anwendung von verdünnten Säuren mit einer Schicht von $PbO_2$ überzieht. Die Lösungen, die alles Mangan in vierwertiger Form enthalten, unterscheiden sich von den mit Platinanoden dargestellten sehr auffallend dadurch, daß bei der Reduktion mittels Wasserstoffsuperoxyd keine Bildung von Manganisulfat stattfindet. Bei fortgesetztem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt direkt Reduktion zu Manganosulfat. Wahrscheinlich bildet sich hierbei in den Lösungen ein Komplexsalz aus Mangandisulfat und Plumbosulfat. Nach vollendeter Reduktion scheiden sich tatsächlich reichliche Mengen von Bleisulfat aus der Lösung aus. Versetzt man eine mittels Bleianode dargestellte konzentrierte Lösung von Mangandisulfat mit

konzentrierter Schwefelsäure, so scheiden sich nach einigen Tagen glänzende Nadeln ab, die sich in Schwefelsäure wieder mit klarbrauner Farbe auflösen. Wurde zu dieser Lösung vorsichtig Wasserstoffsuperoxyd gegeben, so trat auch hierbei nicht erst die von Manganisulfat herrührende Rotfärbung der Flüssigkeit auf, sondern die Farbe ging direkt von braun in farblos über, und es schieden sich reichliche Mengen von Bleisulfat aus der Lösung aus. Es liegt hier also zweifellos ein festes Bleimangandoppelsalz vor. Seine Isolierung bereitete jedoch so erhebliche Schwierigkeiten, daß seine Zusammensetzung nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Wahrscheinlich handelt es sich um isomorphe Mischkrystalle von Mangan- und Bleidisulfat.

## Versuche mit Manganelektroden.

Auch bei der Elektrolyse von Schwefelsäure unter Anwendung einer Anode von Mangan bezw. Ferromangan, kann, wie auch die zitierte Patentschrift angibt, gelöstes Mangandisulfat erhalten werden.

Verwendet man bei der Elektrolyse verdünnte, ca. 3,5 molare Schwefelsäure, so bildet sich auch bei hoher Stromdichte ausschließlich Manganosulfat. Nur während der ersten Minuten des Stromdurchgangs zeigt die Flüssigkeitsschicht in unmittelbarer Nähe der Anode schwache Rotfärbung. Gleichzeitig tritt stürmische Wasserstoffentwicklung am Mangan auf. Selbst bei Stromdichten von ca. 100 Amp. entstand kein Manganisulfat.

Wesentlich anders verhielt sich 10 molare Schwefelsäure. Sofort nach Stromschluß zeigte die rote Farbe der Flüssigkeit die Bildung von Manganisulfat an. Wenige Minuten später war die Flüssigkeit tiefbraun, enthielt also Mangandisulfat, niemals aber gelang es, zu Lösungen zu kommen, die auch nur annähernd alles Mangan als Disulfat enthalten hätten. Die Analyse ergab stets, daß daneben in

der Lösung große Mengen 2-wertiges Mangan enthalten waren.

Wird die Elektrolyse in 12 molarer Schwefelsäure ausgeführt, so sinken von der Anode bräunlich grüne Schlieren in den Elektrolyten hinab, und ein starker Geruch nach Manganheptoxyd macht sich bemerkbar. Zusatz von Manganosulfat verwandelt dieses sofort in Mangandisulfat oder Manganisulfat. Dieselbe Umwandlung erfolgt nach Unterbrechung des Stromes.

Bei der Elektrolyse spielen sich an der Mangananode also wahrscheinlich folgende Vorgänge ab:

In verdünnter Schwefelsäure findet neben der anodischen eine rein chemische, von stürmischer Wasserstoffentwicklung begleitete Auflösung des Mangan statt. Letztere ist so stark, daß selbst bei sehr hohen Stromdichten der Elektrolytsauerstoff keine weitere Oxydation zu bewirken imstande ist. Von starker Schwefelsäure wird das Mangan chemisch weit weniger heftig angegriffen, sodaß bei genügend hoher Stromdichte das primär entstandene Manganosulfat durch den Elektrolytsauerstoff höher, wahrscheinlich direkt zur Permangansäure oxydiert werden kann, die sich, in Säuren mittlerer Konzentration mit dem im Ueberschuß gebildeten Manganosulfat zu Mangani- bezw. Mangandisulfat umsetzt. In starker Schwefelsäure wird die Anode sowohl chemisch als auch anodisch verhältnismäßig wenig angegriffen, es wird vorwiegend Sauerstoff entwickelt, der das nur in geringer Menge entstehende Manganosulfat in Permangansäure bezw. deren Anhydrid überführt.

Auch Manganelektroden kommen somit für die Darstellung von reinem Manganisulfat und Mangandisulfat nicht in Frage.

## Einwirkung von Ozon auf Manganosulfat.

Daß Manganosalze durch Ozon oxydiert werden, ist seit langem bekannt. Schon Schönbein benutzte diese

Reaktion zum Nachweis von Ozon bezw. Mangan. Ein Stück mit Mangansalzlösung getränktes Filtrierpapier wird durch Ozon infolge Bildung von Mangandioxyd braun gefärbt. Später haben Mailfert und Maquenne[1]) Ozon auf saure Lösungen verschiedener Mangansalze einwirken lassen und dabei Bildung von Mangandioxyd bezw. Manganisalzen beobachtet. Bei schwach angesäuerter Lösung entsteht neben Braunstein auch Permangansäure; bei sehr geringen Mangangehalten der Lösungen wird ausschließlich Permangansäure gebildet. Daß Permangansäure nur bei niederem Mangangehalt der Lösungen in nachweisbarer Menge auftritt, beruht darauf, daß Permangansäure mit überschüssigem Mangansalz reagiert; in schwachsaurer Lösung bildet sich dabei Mangandioxyd, in stark saurer Lösung Manganisalz. Ist in schwachsaurer Lösung der größte Teil des Mangans als Mangandioxyd ausgefällt, so wird infolge der geringen Manganosalzkonzentration schließlich auch Permangansäure beständig.

Da Manganisulfat in starkschwefelsaurer Lösung sehr beständig, jedoch nur sehr wenig löslich ist, jedenfalls erheblich weniger als Manganosulfat, so durfte erwartet werden, daß es auch gelingen würde, das Salz mit Hülfe von Ozon aus stark schwefelsaurer Lösung von Manganosulfat in fester Form zu gewinnen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Das Ozon wurde dargestellt mit Hülfe eines Systems von Berthelot'schen Röhren unter Anwendung eines Induktoriums mit Wehnelt-Unterbrecher. Nach 2tägigem Einleiten des Ozons in eine gesättigte Lösung von Manganosulfat in 10 molarer Schwefelsäure hatte sich Manganisulfat in reichlicher Menge abgeschieden. Wie die Analyse ergab, hatte es die Zusammensetzung $Mn_2 (SO_4)_3 \; H_2SO_4 \; 8 \; H_2O$; es ist also identisch mit dem auf elektrochemischem Wege in Schwefelsäure gleicher Konzentration gewonnenen Produkte.

Setzt man das Einleiten des Ozons weiter fort, so färbt sich

[1]) C. rend. 94.

die vorher rot-violette Lösung allmählich tiefbraun, während gleichzeitig ein Teil der ausgeschiedenen Krystalle von Manganisulfat wieder in Lösung geht. Es findet Oxydation zu Mangandisulfat statt. Bei genügend langer Einwirkung des Ozons wird fast alles vorhandene Mangan (ca. 95 %) in die 4-wertige Form übergeführt. Höher prozentiges Ozon, das von mir benutzte war nur 6—8prozentig, würde wahrscheinlich eine quantitative Ueberführung in Mangandisulfat ermöglichen. Auch in Lösung von Manganosulfat in ganz konzentrierter Schwefelsäure wird durch Ozon noch Mangandisulfat gebildet, obwohl starke Schwefelsäure das Disulfat ziemlich rasch wieder zersetzt.

Immerhin erfolgt bei allen Schwefelsäurekonzentrationen die Bildung des Mangandisulfat viel zu langsam, — eine an Manganosulfat gesättigte Lösung in 7 molarer Schwefelsäure brauchte zu annähernd vollständiger Oxydation ca. 8 Tage, — als daß man erwarten konnte, auf diesem Wege so hohe Konzentrationen des Mangandisulfates zu erreichen, daß daraus das Salz in fester Form gewonnen werden könnte.

Es ist, wie die angeführten Versuche zeigen, auf keinem der verschiedenen Wege gelungen, Mangandisulfat in Substanz zu isolieren bezw. in zur Analyse genügender Menge rein zur Abscheidung zu bringen. Dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Verbindung in stark schwefelsaurer Lösung wirklich existiert und verhältnismäßig leicht erhalten werden kann. Die Lösungen zeigen eine bemerkenswerte Beständigkeit, sind jedoch keineswegs unbegrenzt haltbar. Besonders die konzentrierteren und hochprozentigen Lösungen verlieren anfangs sehr rasch, später langsamer an Oxydationswert; nach 1—2 Monate langem Stehen enthielten in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrte Lösungen nur noch Manganisulfat. Auch dieses zersetzt sich in Lösung allmählich, jedoch sehr viel langsamer wie das Mangandisulfat, während das feste Salz in gut verschlossenem Gefäß unbegrenzt haltbar zu sein scheint.

Daß es sich bei den braunen Lösungen nicht etwa um kolloidale Lösungen von Mangandioxyd handelt — ein Gedanke, der nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden kann — konnte mit Sicherheit durch Untersuchung der Lösungen nach Verdünnen mit starker Schwefelsäure im Ultramikroskop festgestellt werden. Das Gesichtsfeld zeigte sich bei den in großer Anzahl angestellten Versuchen optisch leer; dasselbe war der Fall bei Lösungen, die durch Verdünnen der braunen Lösung mit viel kaltem Wasser in bräunlich bis gelber Farbe erhalten werden, mit dem Unterschied, daß sich aus diesen nach kurzer Zeit infolge von Hydrolyse reichliche Mengen von Mangandioxyd ausschieden. Das durch Hydrolyse ausgefällte Mangandioxyd löst sich in kalter starker Schwefelsäure nicht wieder auf, sondern wie der gewöhnliche Braunstein erst beim Erwärmen, und zwar zu Manganisulfat, also unter teilweiser Reduktion [1]).

## Nitrate des 3- bezw. 4-wertigen Mangans.

Nitrate eines höher als zweiwertigen Mangans sind nicht bekannt. Alle Versuche, sie auf rein chemischem Wege oder durch Elektrolyse darzustellen, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Mir scheint, daß die eingeschlagenen Wege — Umsetzung von Manganisulfat mit Bariumnitrat oder von Mangantrichlorid mit Silbernitrat usw. — auch von vornherein wenig Aussicht bieten konnten, zu einem positiven Resultat zu gelangen, da sie der zu erwartenden Leichtzersetzbarkeit der Salze durch Hydrolyse nicht genügend Rechnung tragen.

Bei der Elektrolyse von in Salpetersäure gelöstem Manganonitrat wurde gefunden [2]), daß an der Anode je nach

[1]) Mangandioxyd, das im Gegensatz zu dem auf den üblichen Wegen dargestellten Präparaten in starker Schwefelsäure zu Mangandisulfat löslich ist, erhält man bei der Zersetzung von Permanganatlösungen in Aceton beim Erhitzen oder bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure.

[2]) Frei, Diss. Gießen. 1901.

der Konzentration der Säure und des Manganonitrats entweder nur Mangansuperoxyd oder Permangansäure oder auch beide nebeneinander gebildet werden. Anzeichen für die Existenz eines Nitrates von höherwertigem Mangan haben sich dabei nicht ergeben.

Man wird annehmen dürfen, daß die Oxydation des Manganonitrates sowie des Sulfates ausschließlich durch den primär gebildeten Elektrolytsauerstoff bewirkt wird, und zwar scheint zuerst immer Permangansäure zu entstehen, die sich bei Gegenwart größerer Mengen von Manganosalz jedoch alsbald nach ihrer Entstehung mit diesem zum Mangandioxyd bezw. Manganomanganit umsetzt. Nur wenn das Manganonitrat in ganz geringer Konzentration vorliegt, wird ausschließlich Permangansäure gebildet, da diese nach ihrer Entstehung nicht mehr genügend Manganosalz vorfindet, um sich mit ihm umzusetzen. Man kann weiter annehmen, daß der Abscheidung der Mangansuperoxyde eine Bildung von Manganinitrat bezw. von Mangantetranitrat vorangeht, daß diese sich aber unter Abscheidung von $MnO_2$ alsbald wieder hydrolytisch spalten. Wenn dies der Fall ist, darf man erwarten, daß man in stark sauren Lösungen durch starke Abkühlung der Hydrolyse soweit entgegenwirken kann, daß die Nitrate wenigstens einige Zeit beständig sein werden.

Das ist, wie die folgenden Versuche zeigen, in der Tat der Fall. Manganonitrat wurde in 30prozentiger Salpetersäure gelöst, unter Abscheidung des Kathodenraumes durch ein Tondiaphragma bei — 15 Grad zwischen Platinelektroden bei einer Anodenstromdichte von etwa 10 Ampere der Elektrolyse unterworfen. Nach kurzer Zeit bildete sich eine klare braune Lösung, aus der sich allmählich ein brauner Niederschlag ausschied.

Wird die braune Flüssigkeit in Eiswasser gegeben, so erhält man eine vollständig klare, je nach der Menge des zugesetzten Nitratgemisches gelb bis braun gefärbte klare

Lösung, die in der Kälte zunächst keine Veränderung erleidet, nach einiger Zeit aber reichliche Mengen eines braunen Niederschlages von Mangansuperoxyd auszuscheiden. Auch der braune Niederschlag, der sich bei der Elektrolyse gebildet hat, ist in kaltem Wasser teilweise klar löslich; auch diese Lösungen erfahren erst nach einiger Zeit Zersetzung. Versetzt man die braune Nitratlösung mit dem gleichen Volumen 7 molarer Schwefelsäure, so schlägt die Farbe nach rot um, es entsteht Manganisulfat; ebenso geht der braune Niederschlag nach kurzem Schütteln bei Zimmertemperatur in Schwefelsäure mit roter Farbe in Lösung.

In 64prozentiger Salpetersäure wurden unter sonst gleichen Bedingungen dieselben Erscheinungen beobachtet, nur verschwinden in der ersten Minute nach Stromschluß die an der Anode gebildeten braunen Schlieren zunächst wieder. Dann färbt sich die Lösung jedoch ebenfalls rasch dunkelbraun. Bei Anwendung von 98prozentiger Salpetersäure tritt nur noch eine schwach braune Färbung der Lösung auf, und auch dies gewöhnlich erst nach mehreren Minuten.

Eine eigentümliche Erscheinung tritt auf, wenn man die braune Lösung in 64%iger Salpetersäure mit 7 molarer Schwefelsäure versetzt. Es bilden sich sofort schön rot gefärbte Flocken, die sich aber bald nach ihrer Abscheidung in der Schwefelsäure wieder unter Bildung von Manganisulfat auflösen. Eine nähere Charakterisierung des Körpers war wegen seiner Zersetzlichkeit nicht möglich.

Elektrolysiert man Manganonitrat in 98%iger Salpetersäure bei $0^0$, so tritt an der Anode nur noch ein brauner Schleier auf. Deutliche braune Schlieren werden nicht mehr beobachtet, bei geringer Temperaturerhöhung (auf etwa $5^0$) fehlt auch dieser braune Schein ganz. Auch bei 64%iger Salpetersäure verschwinden bei gewöhnlicher Temperatur die braunen Schlieren, die sich anfangs an der Anode bilden, sofort wieder. Von diesem Verhalten des Mangans wird bekanntlich in der Elektroanalyse bei der

Trennung von Blei und Mangan Gebrauch gemacht. Blei wird auch in starker Salpetersäure an der Anode als Bleisuperoxyd abgeschieden; dagegen gelingt es leicht, sofern die Mangankonzentration nicht zu groß ist, bei höherer Stromdichte und stärkerer Säurekonzentration die Abscheidung von Mangan ganz zu verhindern, sodaß aus einem Gemisch beider nur Blei als Bleisuperoxyd anodisch niedergeschlagen wird.

Auch auf rein chemischem Wege, nämlich durch Reduktion von Kaliumpermanganat in stark salpetersaurer Lösung mittelst Manganonitrat gelang es, eine Lösung herzustellen, die ein Nitrat des drei- bezw. vierwertigen Mangans enthielt.

Versetzt man eine nur schwach angesäuerte Kaliumpermanganatlösung mit Mangannitrat, so fällt namentlich in der Wärme rasch Braunstein aus. Hierauf gründet sich die Titrationsmethode des Mangans nach Volhard.

Arbeitet man dagegen mit starken salpetersauren Lösungen und bei niedriger Temperatur, so kann man vollkommen klare, gelb bis braun gefärbte Lösungen erhalten, die in ihrem Verhalten völlig den auf elektrochemischem Wege erhaltenen Nitratlösungen gleichen. Gibt man z. B. zu einer Lösung von Manganonitrat in 64%iger Salpetersäure bei — 15° fein gepulvertes Kaliumpermanganat, so entsteht eine zunächst hellgelbe bei weiterem Permanganatzusatz schließlich dunkelbraune Lösung, nach einiger Zeit scheidet sich daraus ein schwarzbrauner Niederschlag ab, der wahrscheinlich festes Mangantrinitrat bezw. tetranitrat darstellt. Versetzt man die Lösung mit Eiswasser, so dauert es stundenlang, ehe sich aus der hellbraunen Lösung Mangandioxyd ausscheidet. Mit Schwefelsäure versetzt, wird die Lösung lebhaft rot,wenn ein Ueberschuß von Mangannitrat angewendet wurde und braun, wenn solche Mengen von Manganonitrat zugegeben wurden, daß auf 3 Moleküle Manganonitrat mindestens 2 Moleküle Permanganat zuge-

setzt werden. Verwendet man eine konzentrierte Lösung von Manganonitrat, so scheidet sich bei Zusatz von Kaliumpermanganat in reichlichen Mengen ein dunkler fester Körper aus. Dieser löst sich in Wasser klar mit brauner Farbe; aus diesen Lösungen scheidet sich jedoch nach kurzer Zeit Mangandioxyd ab. Mit Schwefelsäure versetzt, löst er sich beim Umschütteln ziemlich rasch mit roter Farbe, wenn bei seiner Herstellung Manganonitrat im Ueberschuß vorhanden war; wurde bei seiner Herstellung Manganonitrat und Permanganat im Verhältnis 3 : 2 angewandt, so ging er bei 0° nach etwa ¼ Stunde, bei 15° schon nach einigen Minuten mit vollständig brauner Farbe in Lösung. Auch mit 30 %iger Salpetersäure kann man die beschriebenen Erscheinungen noch deutlich beobachten, jedoch sind die erhaltenen Lösungen dann viel unbeständiger.

Lösungen, welche Nitrate höherwertigen Mangans enthalten, kann man auch darstellen aus festem Manganisulfat und Salpetersäure. Am besten eignet sich dazu 30prozentige Salpetersäure. Diese wurde auf — 15 Grad abgekühlt und dann das Manganisulfat in fester Form zugegeben. Es löste sich beim Umschütteln sofort mit brauner Farbe. Die so erhaltene Lösung zeigte die nämlichen Reaktionen wie die auf obige Weise dargestellte.

Endlich gelang es auch Mangantrinitrat aus Manganonitrat mit Hülfe von Ozon herzustellen.

Es wurde Mangannitrat in 30 bis 70 %iger Salpetersäure gelöst, die Lösung in eine Waschflasche gegeben, auf — 14° abgekühlt und ein Sauerstoffstrom mit ca. 8 % Ozongehalt durchgeleitet. Nach einer Viertelstunde war die Flüssigkeit schwach gelb, nach ca. 6 Stunden dunkelbraun gefärbt. Auch diese Lösungen zeigten dasselbe Verhalten wie die auf anderem Wege gewonnenen.

Daß in den erhaltenen Lösungen und Niederschlägen wirklich Nitrate eines höherwertigen Mangans und nicht etwa kolloidales Manganosuperoxyd enthalten ist, geht

schon aus der verhältnismäßig hellen Farbe der Lösungen — selbst die gelben Lösungen lassen bei der Hydrolyse schließlich recht beträchtliche Mengen von Braunstein fallen — hervor. Um dies noch weiter zu prüfen, habe ich die klaren Lösungen auch im Ultramikroskop untersucht. Dabei zeigte sich das Gesichtsfeld optisch vollkommen leer, erst beim Erwärmen bezw. bei längerer Bestrahlung durch das Licht der Bogenlampe fand Zersetzung der Lösung unter Ausscheidung feiner Partikelchen von Mangandioxyd statt.

Alle Versuche die Nitrate in fester Form rein und frei von überschüssiger Salpetersäure darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Ihre Existenz in Lösung dürfte dagegen außer Frage stehen.

---

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Privatdozent Dr. Tubandt im Chemischen Institut der Universität Halle ausgeführt. Herrn Dr. Tubandt bin ich durch seine freundliche Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

# Lebenslauf.

Am 16. April 1888 wurde ich, Friedrich Wilhelm Goerbig, als Sohn des Gymnasialprofessors Dr. W. Goerbig und dessen Ehefrau Elisabeth geb. Pröller in Mörs am Niederrhein geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschulen in Saarbrücken und Cleve, dann das Gymnasium in Cleve und schließlich das Gymnasium in Neuwied, welches ich Ostern 1907 verließ, um Chemie zu studieren. Herrn Prof. Schreiber in Neuwied, in dessen physikalischen und chemischen Schülerübungen ich seinerzeit die erste Anregung und Förderung des Studiums der Chemie erhielt, sei auch an dieser Stelle hierfür herzlich gedankt.

Ich besuchte bis Herbst 1907 die Universität Jena, dann studierte ich 6 Semester auf der Universität Halle a. S. und hörte dort außer den Vorlesungen in Chemie noch solche in Physik, Botanik, Mathematik und Philosophie.

Im Herbst 1910 schloß ich mit meiner Arbeit ab. Vom Wintersemester 1911 bis heute bin ich immatrikuliert an der Universität Bonn und habe dort Vorlesungen besucht in Physik, Botanik, Zoologie und Philosophie.

Am 21. Mai 1908 bestand ich das anorganisch-chemische Verbandsexamen.

Am 31. Juli 1910 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen folgender Herren Dozenten:

in Jena:

Knorr, Wolff, Winkelmann,

in Halle:

Volhard †, Vorländer, Tubandt, Kauffmann, Kantor, Menzer, Lüdecke †, Fries, Dorn, Küster.

in Bonn:

Kayser, Küster, Ohmann, Bonnet.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.

DRUCK VON W. SICIUS, NEUSTADT-RÜBENBERGE.